

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY

GERMAN PATENT OFFICE

Int. Cl.:

C 07 c

A 61 k

German Cl.:

12 o, 5/09

30 h, 2/36

Patent specification laid open to public inspection

1 294 949

App. number: P 12 94 949.4-42
(F 49222)

Filing date: May 17, 1966

Publication date: May 14, 1969

Publication priority date: —

Priority data

Date: —

Country: —

Filing number: —

Description:

Technique for the production of perfluoroalkyl-alkyl ethers

Annexed to: —

Divisional application: —

Applicant:

Farbwerke Hoechst AG, formerly Meister Lucius & Brüning,
6230 Frankfurt-Höchst

Agent: —

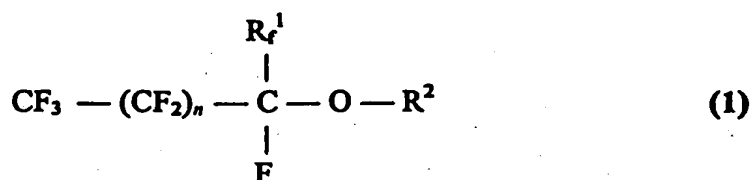
Named inventor:

Scherer, Dr. Otto, 6232 Bad Soden;
Müllauer, Dr. Hans, 6000 Frankfurt-Schwanheim

Documents considered relevant to determination of patentability:

—

It has been found that one obtains perfluorinated aliphatic ethers of the general formula (1),



in which R_f^1 stands for a trifluoromethyl group or a fluorine atom, n stands for a whole number from 0 to 6, and R^2 stands for a straight-chained or branched alkyl group of 1 to 18 carbon atoms, which can be substituted in the α -position or in a more distant position to the oxygen bridge; if one first couples perfluorocarbonyl compounds of the general formula (2),



in which R_f^1 and n have the aforementioned meanings, with potassium fluoride in an inert (in relation to the reactants) solvent; and then reacts the product with compounds of the general formula (3),

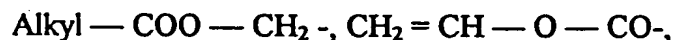


in which R^2 has the aforementioned meaning, and X stands for a chlorine or bromine atom, or an alkyl-sulfuric acid group of the general formula (4),



in which R^3 stands for an alkyl group, preferably a methyl or ethyl group.

The group R^2 preferably contains 1 to 6 carbon atoms. For example, it can be substituted by a



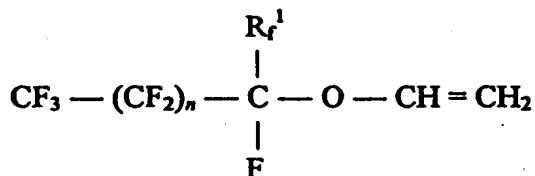
cyano- or carboalkoxy group, by a halogen atom, preferably a chlorine or bromine atom, or by an alkoxy group, preferably a methoxy or ethoxy group.

In reference to the quantitative ratios of the reaction components used in this process, it is practical to react 1 mole of perfluorocarbonyl compound of the aforementioned general formula (2) with 1 mole of potassium fluoride; and to react the intermediate product thereby formed with 1 mole of compound of the general formula (3). The potassium fluoride can also be used in a 1.1 to 1.5-fold molar excess. The compound of the general formula (3) can also be used in excess.

The addition of potassium fluoride is best carried out at temperatures of between approximately -60° and $+30^\circ$ C, preferably between approximately -40° and $+20^\circ$ C; the reaction of the intermediate products thereby formed with the compounds of the aforementioned compounds of the general formula (3) at temperatures of between approximately 30° and 130° C, preferably between approximately 40° and 80° C.

The reaction can be carried out in an autoclave.

As long as compounds of the aforementioned formula (3) are reacted in accordance with this process, wherein R^2 is a β -haloalkyl group, such as a β -bromoethyl group, the resulting end products of the formula (1) can be converted to perfluorinated vinyl ethers of the general formula



by splitting off hydrogen halide in the usual manner.

Suitable solvents that are inert in relation to the reactants include, for example, acetone, tetrahydrofuran, acetonitrile, preferably diglycol dimethyl ether, dimethylformamide, and dimethyl sulfoxide.

Although it is customary, as described above, to first add potassium fluoride to the perfluorocarbonyl compound (wherein it is practical to use potassium fluoride suspended in an inert solvent), it is also possible to add a compound of the aforementioned general formula (3) at the beginning of the potassium fluoride suspension, and to precipitate the reaction by adding the perfluorocarbonyl compound.

The compounds produced by this process constitute narcotics and valuable intermediates for the preparation of narcotics and polymers.

EXAMPLE 1

170 g (1.35 mole) dimethyl sulfate, 80 g (1.38 mole) potassium fluoride, and 250 g diglycol dimethyl ether are placed in a reaction vessel having a refrigeration apparatus and a gas inlet tube. At room temperature, 166 g (1 mole) hexafluoroacetone is introduced during vigorous stirring. Thereafter, the reaction mixture is heated for 6 hours to reflux temperature (approximately 45° C). The reaction product and a portion of the solvent are distilled in a vacuum, inside a cold trap that has been cooled to -80° C, and subsequently undergo fractional distillation. One obtains 190 g heptafluoroisopropyl-methyl ether with a boiling point of 29° C, which corresponds to 95% ideal yield in relation to the hexafluoroacetone used.

EXAMPLE 2

A suspension of 405 g (7 mole) potassium fluoride in 1000 g (6 mole) bromoethyl acetate and 1400 g diglycol dimethyl ether is placed in a reaction vessel having a stirrer, refrigeration apparatus, and gas inlet tube. At room temperature, 800 g (4.80 mole) hexafluoroacetone is introduced into said suspension during vigorous stirring. The mixture is heated to 80° C in under 4 hours and then held at this temperature for 9 hours. The resulting precipitate is filtered off, and the filtrate undergoes fractional distillation. One obtains 1081 g heptafluoroisopropoxy ethyl

acetate with a boiling point of between 138° and 139° C, which corresponds to 83% ideal yield in relation to the hexafluoroacetone used.

EXAMPLE 3

A suspension of 135 g (1.10 mole) chloroethyl acetate, 70 g (1.20 mole) potassium fluoride, and 250 g solvent is produced in a reaction vessel having a stirrer, refrigeration apparatus, and a gas inlet tube. As a solvent, a) acetonitrile, b) diglycol dimethyl ether, c) dimethyl sulfoxide, or d) dimethylformamide is used. At room temperature, 166 g (1 mole) hexafluoroacetone is introduced into the mixture during vigorous stirring. The reaction mixture is subsequently heated. With a) and b), reflux sets in at temperatures of 60° and 70° C, respectively; with c) and d), however, heating is possible to 90° C without reflux. The indicated temperatures are maintained for 9 hours. After separating the precipitate by means of filtration, the filtrate undergoes fractional distillation. The following quantities of heptafluoroisopropoxy ethyl acetate are obtained:

- a) 20 g (7% ideal yield, in relation to the hexafluoroacetone used)
- b) 55 g (20% ideal yield, in relation to the hexafluoroacetone used)
- c) 215 g (79% ideal yield, in relation to the hexafluoroacetone used)
- d) 239 g (88% ideal yield, in relation to the hexafluoroacetone used)

EXAMPLE 4

70 g (1.20 mole) potassium fluoride, 149 g (1.20 mole) 1-bromopropane, and 250 g dimethylformamide are placed in a reaction vessel having a stirrer, refrigeration apparatus, and gas inlet tube. At room temperature, 166 g (1 mole) hexafluoroacetone is introduced into this mixture during vigorous stirring. The reaction mixture is subsequently heated to 75° to 80° C for 50 hours, and then distilled under reduced pressure inside a cold trap cooled to -80° C. From the distillate of fractional distillation, one obtains 173 g heptafluoroisopropyl-n-propyl ether with a boiling point of 67° to 68° C, which corresponds to 76% ideal yield in relation to the hexafluoroacetone used.

EXAMPLE 5

122 g (2.1 mole) potassium fluoride, 507 g (2.6 mole) 1,2 dibromoethane, and 500 g dimethylformamide are placed in a reaction vessel having a stirrer, refrigeration apparatus, and gas inlet tube. At room temperature, 332 g (2.0 mole) hexafluoroacetone is introduced into this mixture during vigorous stirring. The reaction mixture is then heated to 80° to 85° C for 12 hours. The reaction mixture, once cooled, is agitated with 2 l ice water. The lower layer that

forms is separated and dried with calcium chloride. From subsequent distillation, one obtains 396 g of a fraction whose boiling point is 103° to 107° C; up to approximately 60% of this fraction consists of heptafluoroisopropyl- β -bromoethyl ether. The remainder of the fraction consists of glycol (up to hepta-) fluoroisopropyl ether and dibromoethane.

At 80° C, 293 g of the mixture obtained in the manner described above is added drop-by-drop to a mixture of 168 g (3 mole) pulverized potassium hydroxide and 250 g diethylglycol during vigorous stirring. The steam escaping through a reflux condenser, maintained at 30° C, is condensed in a cold trap until all is converted. The crude product is purified by means of fractional distillation. One obtains 32 g heptafluoroisopropyl vinyl ether with a boiling point of 29° to 30° C.

EXAMPLE 6

29 g (0.50 mole) potassium fluoride, 77 g (0.50 mole) diethyl sulfate, and 200 ml diglycol dimethyl ether are placed in a steel autoclave having a magnetic stirring apparatus. After sealing and evacuating the autoclave, 48 g (0.42 mole) trifluoroacetyl fluoride is introduced at room temperature during vigorous stirring, and stirred for 12 more hours at 60° C. At 200 torr, the crude product is brought into a trap that has been cooled to -80° C; it is then purified by fractional distillation. One obtains 59 g pentafluoroethyl ethyl ether with a boiling point of 26° to 28° C, which corresponds to 85% ideal yield in relation to the trifluoroacetyl fluoride used.

EXAMPLE 7

32 g (0.55 mole) potassium fluoride, 93 g (0.60 mole) diethylsulfate, and 250 ml dimethylformamide are placed in a stirring flask having a gas inlet tube, thermometer, and refrigeration apparatus. Next, 83 g (0.50 mole) perfluoropropionyl fluoride is added to the mixture during stirring. After being heated to 50° C for six hours, the reaction mixture is dissociated by steam distillation; the crude product is separated from the distillate, washed in a warmed bath of diluted soda lye, separated, and then dried with calcium chloride. Fractional distillation results in 57 g n-heptafluoropropyl ethyl ether with a boiling point of 51° to 52° C, which corresponds to 53% ideal yield in relation to the perfluoropropionyl fluoride used.

EXAMPLE 8

15 g (0.26 mole) potassium fluoride, 33 g (0.26 mole) dimethyl sulfate, 64 g (0.15 mole) perfluoro-octanoyl fluoride, and 100 ml dimethylformamide are placed in a stirring flask having a thermometer and reflux condenser. During intensive stirring, the mixture is heated for 24 hours to 45° to 50° C. The reaction mixture is then brought to a pH of 7 to 8 and steam distilled; the crude product is separated from the distillate. After drying with calcium chloride, the distilling occurs in a small fractioning column. After 5 g initial condensate with a boiling point of 140° to 146° C,

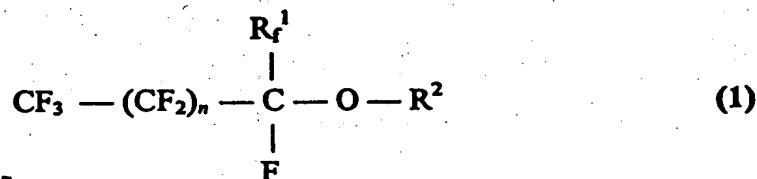
one obtains 54 g heptadecafluoro-octyl methyl ether with a boiling point of 147° to 149° C. This corresponds to 50.5% ideal yield in relation to the perfluoro-octanoyl fluoride used.

Translated from the German original by:

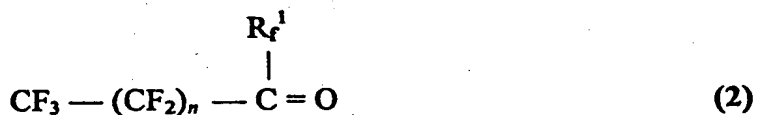
Max Christoff
191 Wildwood Avenue
Birchwood, MN 55110
(612) 653-1191
mbc21@columbia.edu

CLAIMS

1. Manufacturing technique for producing perfluorinated aliphatic ethers of the general formula (1),



in which R_f^1 stands for a trifluoromethyl group or a fluorine atom, n stands for a whole number from 0 to 6, and R^2 stands for a straight-chained or branched alkyl group of 1 to 18 carbon atoms, which can be substituted in the α -position or in a more distant position to the oxygen bridge, *characterized in that* one first couples perfluorocarbonyl compounds of the general formula (2),



in which R_f^1 and n have the aforementioned meanings, with potassium fluoride in an inert (in relation to the reactants) solvent; and then reacts the product with compounds of the general formula (3),



in which R^2 has the aforementioned meaning, and X stands for a chlorine or bromine atom, or an alkyl-sulfuric acid group of the general formula (4),



in which R^3 stands for an alkyl group, preferably a methyl or ethyl group.

2. Technique according to claim 1, *characterized in that* the reaction is carried out in acetone, tetrahydrofuran, acetonitrile, diglycol dimethyl ether, dimethylformamide, or dimethyl sulfoxide.

3. Technique according to claim 1 and 2, *characterized in that* the compounds obtained from reacting compounds of the formula (3), wherein R^2 is a β -haloalkyl group, can be converted to perfluorinated vinyl ethers by splitting off hydrogen halide.

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 07 c

A 61 k

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

12 o, 5/09

30 h, 2/36

NATIONAL REFERENCE LIBRARY
OF SCIENCE AND INVENTION

12 JUN 1969

10

11

21

22

44

Auslegeschrift

1 294 949

Aktenzeichen:

P 12 94 949.4-42 (F 49222)

Anmeldetag:

17. Mai 1966

Auslegetag:

14. Mai 1969

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Perfluoralkyl-alkyl-äthern

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Farbwerke Hoechst AG, vorm. Meister Lucius & Brüning,
6230 Frankfurt-Höchst

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt:

Scherer, Dr. Otto, 6232 Bad Soden;
Millauer, Dr. Hans, 6000 Frankfurt-Schwanheim

55

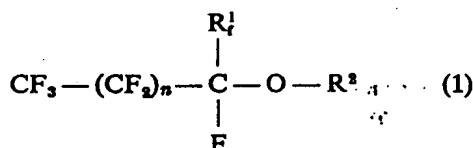
Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

—

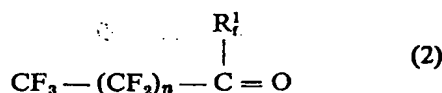
DT 1 294 949

1

Es wurde gefunden, daß man einseitig perfluorierte aliphatische Äther der allgemeinen Formel (1)



in welcher R^1 eine Trifluormethylgruppe oder ein Fluoratom, n eine ganze Zahl von 0 bis 6 und R^2 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest von 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, der in α -Stellung oder einer entfernteren Stellung zur Sauerstoffbrücke substituiert sein kann, bedeutet, erhält, wenn man Perfluor-carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (2)



in welcher R^1 und n die vorstehend genannten Bedeutungen haben, nach Anlagerung von Kaliumfluorid in einem in bezug auf die Reaktionsteilnehmer inerten Lösungsmittel mit Verbindungen der allgemeinen Formel (3)



in welcher R^3 die vorstehend genannte Bedeutung hat, und X ein Chlor- oder Bromatom oder einen Alkylschwefelsäurerest der allgemeinen Formel (4)



bedeutet, worin R^3 für eine Alkylgruppe, vorzugsweise eine Methyl- oder Äthylgruppe steht, umgesetzt.

Der Rest R^3 enthält vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome. Er kann beispielsweise durch eine



Cyan- oder Carbalkoxygruppe, durch ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chlor- oder Bromatom, oder durch eine Alkoxygruppe, vorzugsweise eine Methoxy- oder Äthoxygruppe, substituiert sein.

Bezüglich der Mengenverhältnisse der verfahrensgemäß zur Umsetzung gelangenden Reaktionskomponenten ist es zweckmäßig, 1 Mol Perfluorcarbonylverbindung der genannten allgemeinen Formel (2) mit 1 Mol Kaliumfluorid und das hierbei gebildete Zwischenprodukt mit 1 Mol der Verbindung der allgemeinen Formel (3) umzusetzen. Das Kaliumfluorid kann auch in einem 1,1- bis 1,5fachen molaren Überschuß angewandt werden. Auch die Verbindung der allgemeinen Formel (3) kann im Überschuß angewandt werden.

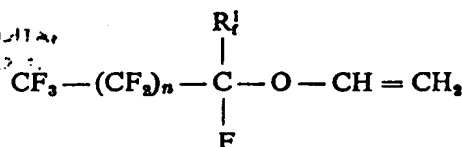
Die Addition des Kaliumfluorids erfolgt zweckmäßig bei Temperaturen zwischen etwa -60 und etwa $+30^\circ\text{C}$, vorzugsweise zwischen etwa -40 und etwa $+20^\circ\text{C}$, die Umsetzung der hierbei gebildeten Zwischenprodukte mit den Verbindungen der genannten allgemeinen Formel (3) bei Temperaturen zwischen etwa 30 und etwa 130°C , vorzugsweise zwischen etwa 40 und etwa 80°C .

Die Reaktion kann in einem Autoklav durchgeführt werden.

Sofern verfahrensgemäß mit Verbindungen der genannten allgemeinen Formel (3) umgesetzt wird, wobei R^3 einen β -halogenierten Alkylrest, beispielsweise die β -Bromäthylgruppe darstellt, können die

2

entsprechenden Endprodukte der Formel (1) durch Abspaltung von Halogenwasserstoff in bekannter Weise in die entsprechenden perfluorierten Vinyläther der allgemeinen Formel



übergeführt werden.

Geeignete, gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerte Lösungsmittel sind beispielsweise Aceton, Tetrahydrofuran, Acetonitril, vorzugsweise Diglycoldimethyläther, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid.

Während man in der Regel, wie vorstehend beschrieben, so verfährt, daß man zunächst das Kaliumfluorid an die Perfluorcarbonylverbindung addiert, wobei es zweckmäßig ist, das Kaliumfluorid im inerten Lösungsmittel suspendiert zur Anwendung zu bringen, kann man aber auch so verfahren, die Verbindung der genannten allgemeinen Formel (3) schon zu Beginn der Kaliumfluoridsuspension zuzusetzen und die Reaktion durch Zusatz der Perfluorcarbonylverbindung in Gang zu bringen.

Die verfahrensgemäß hergestellten Verbindungen stellen Narcotica und wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung von Narcotica und Polymeren dar.

Beispiel 1

In einem mit Rührer, Kältekühler und Gaseinleitungsrohr versehenen Reaktionsgefäß werden 170 g (1,35 Mol) Dimethylsulfat, 80 g (1,38 Mol) Kaliumfluorid und 250 g Diglycoldimethyläther vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden unter kräftigem Rühren 166 g (1 Mol) Hexafluoracetoneingeleitet. Man erwärmt anschließend das Reaktionsgemisch 6 Stunden auf Rückflußtemperatur (etwa 45°C). Das Reaktionsprodukt wird zusammen mit einem Teil des Lösungsmittels im Vakuum in auf -80°C gekühlte Fallen destilliert und anschließend einer fraktionierten Destillation unterworfen. Man erhält 190 g Heptafluorisopropyl-methyläther vom Siedepunkt 29°C , was einer Ausbeute von 95% der Theorie, bezogen auf das eingesetzte Hexafluoracetone, entspricht.

Beispiel 2

In eine Suspension aus 405 g (7 Mol) Kaliumfluorid in 1000 g (6 Mol) Bromessigsäureäthylester und 1400 g Diglycoldimethyläther, die sich in einem mit Rührer, Kältekühler und Gaseinleitungsrohr versehenen Reaktionsgefäß befinden, werden unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur 800 g (4,80 Mol) Hexafluoracetoneingeleitet. Das Gemisch wird innerhalb von 4 Stunden auf 80°C erwärmt und 9 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat fraktioniert destilliert. Man erhält 1081 g Heptafluorisopropoxy-essigsäureäthylester vom Siedepunkt 138 bis 139°C , was einer Ausbeute von 83% der Theorie, bezogen auf das eingesetzte Hexafluoracetone, entspricht.

Beispiel 3

In einem mit Rührer, Kältekühler und Gaseinleitungsrohr versehenen Reaktionsgefäß wird eine Suspension aus 135 g (1,10 Mol) Chloressigsäureäthylester,

70 g (1,20 Mol) Kaliumfluorid und 250 g Lösungsmittel hergestellt. Als Lösungsmittel werden a) Acetonitril, b) Diglycoldimethyläther, c) Dimethylsulfoxid oder d) Dimethylformamid eingesetzt. Bei Raumtemperatur werden in das Gemisch unter kräftigem Rühren 166 g (1 Mol) Hexafluoraceton eingeleitet. Anschließend wird das Reaktionsgemisch erwärmt. Bei a) bzw. b) stellt sich bei 60 bzw. 70°C ein Rücklauf ein, während bei c) und d) ohne Rücklauf auf 90°C erwärmt werden kann. Die angegebenen Temperaturen wurden 9 Stunden gehalten. Nach Abtrennen des Niederschlags durch Filtrieren wird das Filtrat einer fraktionierten Destillation unterworfen. An Heptafluorisopropoxy-essigsäureäthylester werden gewonnen im Fall

- a) 20 g (Ausbeute 7% der Theorie, bezogen auf eingesetztes Hexafluoraceton);
- b) 55 g (Ausbeute 20% der Theorie, bezogen auf eingesetztes Hexafluoraceton);
- c) 215 g (Ausbeute 79% der Theorie, bezogen auf eingesetztes Hexafluoraceton);
- d) 239 g (Ausbeute 88% der Theorie, bezogen auf eingesetztes Hexafluoraceton).

Beispiel 4

In einem mit Rührer, Kältekühler und Gaseinleitungsrohr versehenen Reaktionsgefäß werden 70 g (1,20 Mol) Kaliumfluorid, 149 g (1,20 Mol) 1-Brompropan und 250 g Dimethylformamid vorgelegt. In diese Mischung werden unter Rühren 166 g (1 Mol) Hexafluoraceton bei Raumtemperatur eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 50 Stunden auf 75 bis 80°C erhitzt und anschließend unter vermindertem Druck in auf -80°C gekühlte Fallen abdestilliert. Aus dem Destillat werden durch fraktionierte Destillation 173 g Heptafluorisopropyl-n-propyläther vom Siedepunkt 67 bis 68°C erhalten, was einer Ausbeute von 76% der Theorie, bezogen auf eingesetztes Hexafluoraceton, entspricht.

Beispiel 5

In einem mit Rührer, Kältekühler und Gaseinleitungsrohr versehenen Reaktionsgefäß werden 122 g (2,1 Mol) Kaliumfluorid, 507 g (2,6 Mol) 1,2-Dibromäthan und 500 g Dimethylformamid vorgelegt. In diese Mischung werden unter Rühren 332 g (2,0 Mol) Hexafluoraceton bei Raumtemperatur eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 12 Stunden auf 80 bis 85°C erwärmt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird mit 2 l Eiswasser geschüttelt. Die sich bildende untere Phase wird abgetrennt und mit Calciumchlorid getrocknet. Durch nachfolgende Destillation werden 396 g einer Fraktion vom Siedepunkt 103 bis 107°C erhalten, die zu etwa 60% aus Heptafluorisopropyl-β-bromäthyläther besteht. Der Rest der Fraktion besteht aus Glykol-bis-(heptafluorisopropyläther) und Dibromäthan.

Zu einem Gemisch von 168 g (3 Mol) pulverisiertem Kaliumhydroxid und 250 g Diäthylglycol läßt man bei 80°C unter Rühren 293 g des in der vorstehend beschriebenen Weise erhaltenen Gemisches zutropfen. Die durch einen auf 30°C gehaltenen Rückflußkühler entweichenden Dämpfe werden in einer Kühlfalle kondensiert, bis nichts mehr übergeht. Das Rohprodukt wird durch fraktionierte Destillation gereinigt. Man

erhält 32 g Heptafluorisopropyl-vinyläther vom Siedepunkt 29 bis 30°C.

Beispiel 6

In einem Stahlautoklav mit Magnetührung werden 29 g (0,50 Mol) Kaliumfluorid, 77 g (0,50 Mol) Diäthylsulfat und 200 ml Diglycoldimethyläther vorgelegt. Nach Verschließen und Evakuieren des Autoklavs werden unter Rühren bei Raumtemperatur 48 g (0,42 Mol) Trifluoracetylfluorid eingeleitet und 12 Stunden bei 60°C nachgerührt. Das Rohprodukt wird bei 200 Torr in eine auf -80°C gekühlte Vorlage eindestilliert und durch fraktionierte Destillation gereinigt. Gewonnen werden 59 g Pentafluoräthyl-äthyläther vom Siedepunkt 26 bis 28°C, was einer Ausbeute von 85% der Theorie, bezogen auf eingesetztes Trifluoracetylfluorid, entspricht.

Beispiel 7

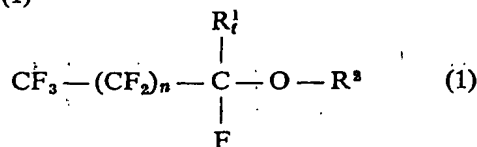
In einem mit Gaseinleitungsrohr, Thermometer und Kältekühler versehenen Rührkolben werden 32 g (0,55 Mol) Kaliumfluorid, 93 g (0,60 Mol) Diäthylsulfat und 250 ml Dimethylformamid vorgelegt, worauf in das Gemisch unter Rühren 83 g (0,50 Mol) Perfluorpropionylfluorid eingeleitet werden. Nach 6stündigem Erwärmen auf 50°C wird das Reaktionsgemisch durch Wasserdampfdestillation zerlegt, das Rohprodukt aus dem Destillat abgeschieden, mit verdünnter warmer Natronlauge gewaschen, abgetrennt und mit Calciumchlorid getrocknet. Durch fraktionierte Destillation werden 57 g n-Heptafluorpropyläthyläther vom Siedepunkt 51 bis 52°C erhalten, was einer Ausbeute von 53% der Theorie, auf eingesetztes Perfluorpropionylfluorid bezogen, entspricht.

Beispiel 8

In einem mit Thermometer und Rückflußkühler versehenen Rührkolben werden 15 g (0,26 Mol) Kaliumfluorid, 33 g (0,26 Mol) Dimethylsulfat, 64 g (0,15 Mol) Perfluoroctanoylfluorid und 100 ml Dimethylformamid vorgelegt. Das Gemisch wird unter intensivem Rühren 24 Stunden auf 45 bis 50°C erwärmt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf pH 7 bis 8 gestellt, wasserdampfdestilliert und das Rohprodukt aus dem Destillat abgeschieden. Nach Trocknen mit etwas Calciumchlorid wird an einer kleinen Kolonne destilliert. Nach 5 g Vorlauf vom Siedepunkt 140 bis 146°C werden 54 g Heptadecafluorooctyl-methyläther vom Siedepunkt 147 bis 149°C erhalten. Die Ausbeute beträgt 50,5% der Theorie, bezogen auf eingesetztes Perfluoroctanoylfluorid.

Patentansprüche:

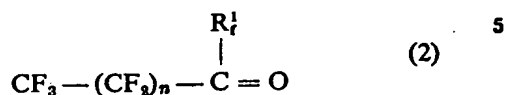
1. Verfahren zur Herstellung einseitig perfluorierter aliphatischer Äther der allgemeinen Formel (1)



in welcher R¹ eine Trifluormethylgruppe oder ein Fluoratom, n eine ganze Zahl von 0 bis 6 und R² einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest von 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, der in α-Stellung oder einer entfernteren Stellung zur Sauerstoffbrücke

5

substituiert sein kann, bedeutet, d a d u r c h g e-
k e n n z e i c h n e t, daß man Perfluorcarbonyl-
verbindungen der allgemeinen Formel (2)



in welcher R_f und n die vorstehend genannten
Bedeutungen haben, nach Anlagerung von Kalium-
fluorid in einem in bezug auf die Reaktionsteil-
nehmer inerten Lösungsmittel mit Verbindungen
der allgemeinen Formel (3) 10



in welcher R^2 die vorstehend genannte Bedeutung
hat und X ein Chlor- oder Bromatom oder einen

6

Alkylschwefelsäurerest der allgemeinen Formel (4)



bedeutet, worin R^3 für eine Alkylgruppe, vorzugs-
weise eine Methyl- oder Äthylgruppe steht, umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man die Umsetzung in Aceton,
Tetrahydrofuran, Acetonitril, Diglycoldimethyl-
äther, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid
durchführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch
gekennzeichnet, daß man die bei der Umsetzung
mit Verbindungen der Formel (3), worin R^2 einen
 β -halogenierten Alkylrest darstellt, erhaltenen Ver-
bindungen durch Abspaltung von Halogenwasser-
stoff in die entsprechenden perfluorierten Vinyl-
äther überführt.